



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder：

申請日：西元 2002 年 10 月 24 日  
Application Date

申請案號：091124723  
Application No.

申請人：長春石油化學股份有限公司  
Applicant(s)

局長  
Director General

蔡練生

2003 6 18  
發文日期：西元 年 月 日  
Issue Date

發文字號：09220599700  
Serial No.

申請日期：

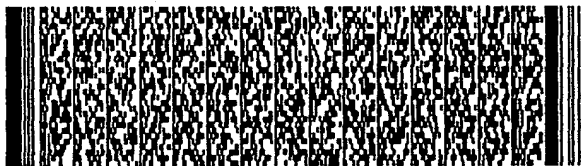
案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	單液型耐水性聚乙酸乙烯酯乳液及其製法
	英文	One-pot Water-resistant Polyvinyl Acetate Emulsion And Its Preparation
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 蔡勁軍 2. 林黎星 3. 范淦達
	姓名 (英文)	1. Jing-Jin Tsai 2. Li-Shing Lin 3. Gan-Dar Fan
	國籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國
	住、居所	1. 苗栗市福安里福星246號 2. 苗栗市福安里福星246號 3. 苗栗市福安里福星246號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 長春石油化學股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. CHANG CHUN PETROCHEMICAL CO., LTD.
	國籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 臺北市松江路301號7樓
	代表人 姓名 (中文)	1. 林書鴻
	代表人 姓名 (英文)	1. Su-Hon Lin



四、中文發明摘要 (發明之名稱：單液型耐水性聚乙酸乙烯酯乳液及其製法)

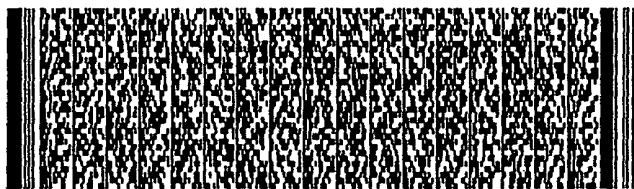
本發明有關一種單液型耐水性聚乙酸乙烯酯乳液及其製法。本發明之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯乳液係利用乙酸乙烯酯單體與含烯屬不飽和官能基之含矽單體於常壓下進行共聚合乳化反應，而製造單液自身交聯型乳液。

本發明之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯乳液不須加熱而在常溫下乾燥即可自身交聯產生耐水性，且不須使用交聯劑，因而具有改良之操作性。

英文發明摘要 (發明之名稱：One-pot Water-resistant Polyvinyl Acetate Emulsion And Its Preparation)

The present invention relates to a one-pot water-resistant polyvinyl acetate emulsion and its preparation. The one-pot water-resistant polyvinyl acetate emulsion of the present invention is prepared from emulsion copolymerization of vinyl acetate monomer and an unsaturated functional silicon-containing monomer at atmospheric pressure to prepare a one-pot self-crosslinkable emulsion.

The one-pot water-resistant polyvinyl acetate



四、中文發明摘要 (發明之名稱：單液型耐水性聚乙酸乙烯酯乳液及其製法)

英文發明摘要 (發明之名稱：One-pot Water-resistant Polyvinyl Acetate Emulsion And Its Preparation)

self-crosslinked at ambient temperature without heating or using crosslinking agent to render the emulsion a water resistance. Thereby, the one-pot water-resistant polyvinyl acetate emulsion of the present invention possesses an improved operation.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

## 五、發明說明 (1)

### 發明領域

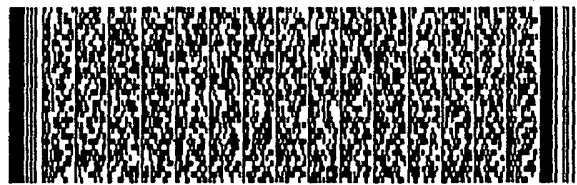
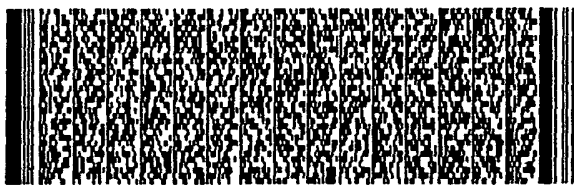
本發明有關一種單液型耐水性聚乙酸乙烯酯乳液及其製法。本發明之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯乳液係利用乙酸乙烯酯單體與多官能基含矽單體於常壓下進行共聚合乳化反應，而製造單液自身交聯型乳液。

### 發明背景

聚乙酸乙烯酯聚合物為熱塑型高分子聚合物，發現時間雖甚早但卻到1940年代乳化液型態問世後才開始大量使用，目前全球年消費量已超過數百萬噸。聚乙酸乙烯酯樹脂由於不須加熱即可使用，因此被大量使用作為木器及家具之膠合劑。且由於對纖維素及其他材質之膠合性優異，因此亦已大量用於紙器及纖維黏著或硬挺之加工。

在作為木材膠合劑之用途中所使用之聚乙酸乙烯酯乳液樹脂一般以均聚物(homopolymer)為主，對木材亦具有非常良好之黏著性。但由於聚乙酸乙烯酯乳液黏著劑對水份相當敏感，其黏著層之耐水性不足而須利用共聚合反應加以改善以提高黏著層之強度及耐水性。工業上用於與聚乙酸乙烯酯共聚合之單體有例如順丁烯二酸烷酯如順丁烯二酸二丁酯；丙烯酸烷酯如丙烯酸丁酯。以上之共聚物雖可改善均聚物之某些物性，但耐熱性差、黏著強度弱，且硬化時間長而致作業性不良。

雖然在高反應溫度及劇烈攪拌下可使聚乙酸乙烯酯樹脂形成分支(grafting)結構，以提高樹脂聚合物之機械性質，但卻無法增加其耐水性質。一般聚乙酸乙烯酯樹脂在



## 五、發明說明 (2)

共聚合反應中賦予共聚物較多官能基及交聯基，使其可交聯而具有三維立體構造之高剛性硬化物，而可提高耐水性及耐熱性。一般使用 N-羥甲基丙烯醯胺為自身交聯單體共聚合後，加入酸性鹽並加熱硬化才可提高耐水性（請參見黏著劑手冊，第 3 版，1990）。此外，Armour 之美國專利號 3563851 描述乙酸乙烯酯與丙烯酸酯類共聚合後，加入酸性金屬鹽作為硬化劑予以加熱後，可提高其耐水性。

上述參考文獻及專利公報雖利用共聚合方式改善物性，但仍有黏著性不足之缺點或仍須加入硬化劑加熱硬化後以提昇物性，不僅有保存問題，且兩液型作用繁瑣不符效益。本發明人基於現有聚乙酸乙烯酯黏著劑之操作性及使用者設備等缺點加以考量，而對聚乙酸乙烯酯進行廣泛研究，因而發展出在常溫下乾燥不須加熱即可自身交聯而產生耐水性之聚乙酸乙烯酯共聚物，因而完成本發明。

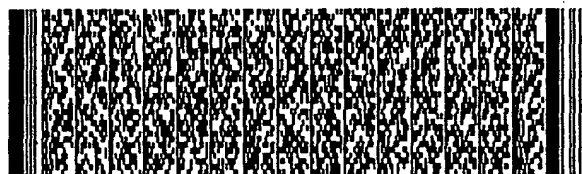
### 發明目的

本發明第一目的係提供一種單液型耐水性聚乙酸乙烯酯乳液，其不須加熱而在常溫下乾燥即可自身交聯產生耐水性，且不須使用交聯劑，因而具有改良之操作性。

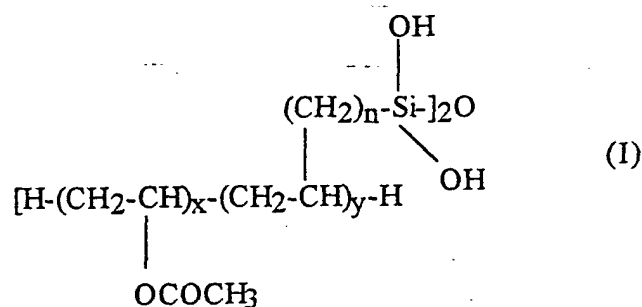
本發明第二目的係有關一種製造單液型耐水性聚乙酸乙烯酯乳液之方法，包括乙酸乙烯酯單體與多官能基含矽單體於常壓下進行共聚合乳化反應，而製造單液自身交聯型乳液。

### 發明詳細說明

本發明有關一種下式 (I) 之單液型耐水性聚乙酸乙烯



酯共聚物含水乳液：



其中  $n$  為 0 至 5 之整數；

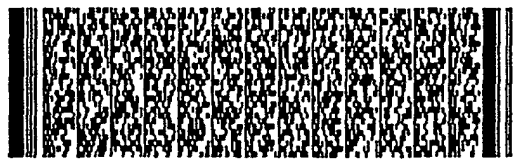
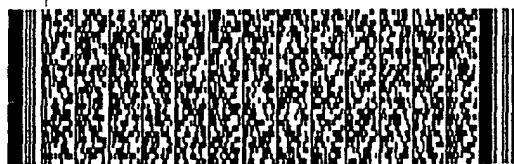
$x/y$  之比例為 4 至 1000，較好為 4 至 190，最好為 15 至 190；

該聚乙酸乙烯酯共聚物之分子量為 1,000 至 800,000；較好為 50,000 至 600,000，最好為 10,000 至 500,000。

本發明上式 (I) 之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物中所示之  $x$  個重複單元  $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OCOCH}_3) -)$  及  $y$  個重複單元  $(\text{CH}_2 - \text{CH}) -$  可成隨機聚合亦可成嵌段聚合或兩者之混合。

本發明之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物 (後文中有時簡稱為聚乙酸乙烯酯) 在含水介質中由於不會交聯，而在移除水乾燥後，將可自身交聯而不須加熱亦無須添加任何交聯劑或硬化觸媒，因此只要為含水介質形式，即無保存時間上之問題 (在常溫保存 6 個月仍無安定性問題)，且只要藉由乾燥即可自身交聯，因此改善習知兩液型須添加交聯劑或觸媒之缺點，且無須加熱而更進一步改善操作條件。

再者，本發明之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物之



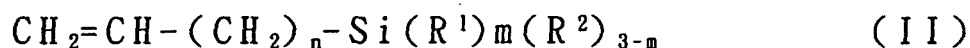


#### 五、發明說明 (4)

含水乳液在乾燥硬化後之皮膜強度佳，且具優異之耐水性，不僅提高產品物性亦增加使用操作性。

有關本發明之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物之含水乳液之自身交聯機制將可由本發明之製法變得更顯而易見。謹說明如下。

本發明又有關一種製造單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物之含水乳液之方法，包括在常壓下在含水介質中，使乙酸乙烯酯與下式之含烯屬不飽和官能基之含矽單體在觸媒存在下反應：



其中  $\text{R}^1=\text{C}_{1-6}$  烷基；

$\text{R}^2=\text{C}_{1-40}$  烷氧基，較好為  $\text{C}_{1-12}$  烷氧基；

$n=0$  至  $5$ ；

$m=0-3$ 。

本發明之製造單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物之含水乳液之方法，該含不飽和烯屬官能基之含矽單體佔乙酸乙烯酯與含矽單體總重量之  $0.01$  至  $15\%$ ，較好為  $0.5$  至  $3\%$ ；反應溫度為  $55$  至  $90^\circ\text{C}$ ，較好為  $60$  至  $80^\circ\text{C}$ ，在常壓反應  $4$  至  $8$  小時，反應完成後在  $65$  至  $95^\circ\text{C}$  之溫度，較好  $70$  至  $90^\circ\text{C}$  熟成  $2$  至  $3$  小時。

本發明中所用之 " $\text{C}_{1-6}$  烷基"及 " $\text{C}_{1-40}$  烷氧基"包含直鏈及分支者。

本發明中所用之含烯屬不飽和官能基之含矽單體可為例如 (但不限於) 乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽



# 五、發明說明 (5)

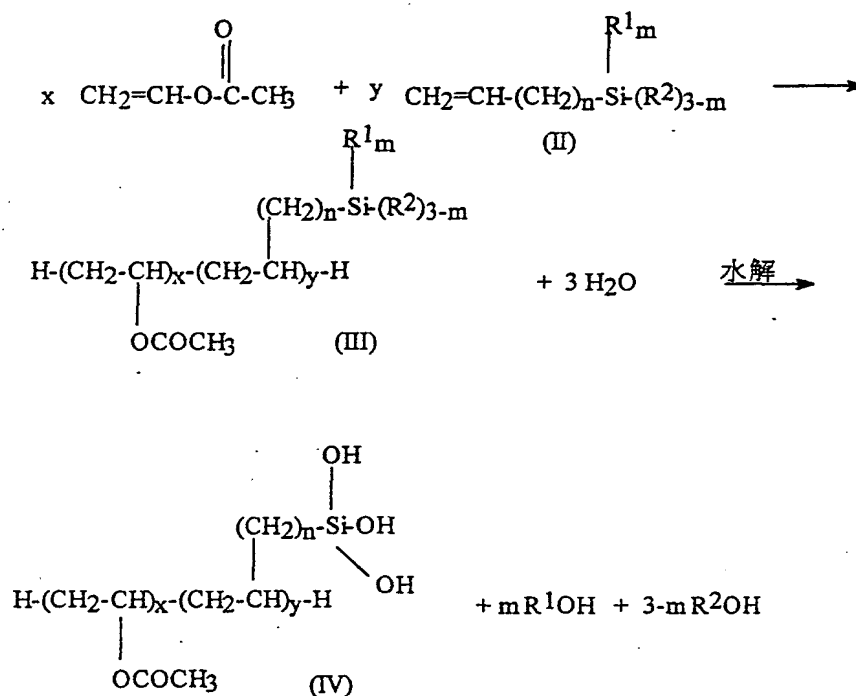
烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三丁氧基矽烷、乙烯基乙基三丙氧基矽烷、乙烯基四戊氧基矽烷、乙烯基四己氧基矽烷等。

本發明之製造單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物之含水乳液之方法中所用之觸媒可使用例如過硫酸鹽，例如過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等。

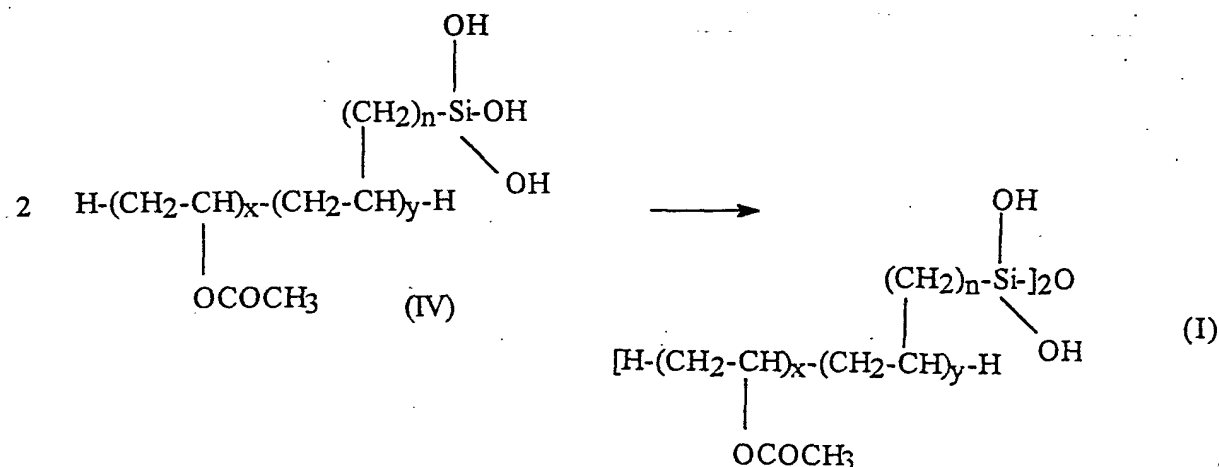
本發明之製造單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物之含水乳液之方法中所用之含水介質可為任何含水溶劑，只要不對反應具有不良影響即可。

謹以下列反應圖進一步說明本發明之製造單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物之含水乳液之方法：

反應圖 A

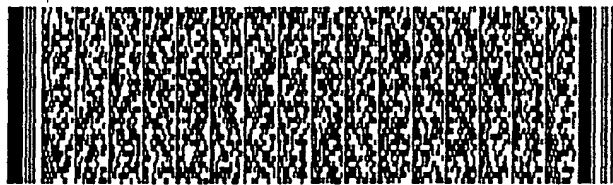


## 反應圖 B



依據上述之反應圖式可知，乙酸乙烯酯與含不飽和烯屬官能基之含矽單體共聚合後，產生式(III)之聚乙酸乙烯酯共聚物，隨後在水存在下水解，產生式(IV)之含羥基且含矽之聚乙酸乙烯酯共聚物。該式(IV)之含羥基且含矽之聚乙酸乙烯酯共聚物本身接著自身交聯脫除  $\text{H}_2\text{O}$  即完成交聯，獲得本發明式(I)之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物含水乳液。

且由反應圖 B 可知，雖然本發明之式(I)聚乙酸乙烯酯共聚物在水中已完成水解，但在水存在下不會交聯，因此並無操作及保存時間問題。本發明之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯含水乳液不須另加觸媒亦無須加熱系統即可交聯，且由於在約 2 至 6 小時之一般操作時間內無快速硬化之問題，因此無操作時間限制之問題。



## 五、發明說明 (7)

依據本發明方法製得之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯含水乳液在 25°C 保存 6 個月以上，仍具有良好安定性。因此相較於習知之兩液型聚乙酸乙烯酯乳液，本發明之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯含水乳液具有優異之保存安定性。

本發明謹藉下列非限制之實施例進一步加以說明，但須了解該實施例謹用以說明本發明，而非用以限制本發明之範圍。

### 實施例 1

在常壓乳化聚合反應器中調配聚合度 (Degree of Polymerization)=1700 之 10% 聚乙烯醇水溶液 980 克。另外配置約 8-10% 之過硫酸銨溶液 50 克。並配置乙酸乙烯酯單體 900 克及乙烯基三甲氧基矽烷 60 克之單體混合物。10% 之聚乙烯醇溶液升溫至 80°C 後加入 20 克過硫酸銨溶液中混合均勻後，於該反應器中，以 3 毫升 / 分鐘滴加上述混合物及以 0.07 克 / 分鐘滴加 20 克之過硫酸銨溶液，在 80°C 反應 5 小時。反應結束後溫度升至 90°C，接著將剩餘之過硫酸銨滴入上述聚合產物中進行 1.5 小時之熟成，熟成後溫度降至室溫獲得本發明之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物含水乳液。

依據 JIS-K6828 所述方法測定本發明單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物含水乳液之黏度，及依據 JIS-K6828 之方法測定固型份，依據 JIS-K6828 所述方法測定 pH 值。此外本發明單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物含水乳液在乾燥交聯後所得之硬膜，利用 CNS1349 所述方法測定浸水剝



#### 五、發明說明 (8)

離測試 (耐水性) 並依據 EN204 測定耐水等級。並與市售聚乙酸乙烯酯產品 (長春石油化學股份有限公司製造之商品編號 AE-150) 進行比較。結果如下表 1。

#### 實施例 2

如實施例 1 所述之相同方式製備本發明單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物含水乳液，但乙烯基三甲氧基矽烷以乙烯基三異丙氧基矽烷替換。並如實施例 1 所述測定產品性質，結果亦示於表 1。

表 1

	黏度	固型份	pH 值	進水剝離試驗	耐水等級
實施例 1	15,000 cps	52%	5.1	未剝離	>D3
實施例 2	13,000 cps	52.2%	4.9	未剝離	>D3
市售產品	11,400 cps	50.2%	5.0	剝離 21 毫米	>D2

#### 實施例 3-6

如實施例 1 所述之相同方式製備本發明單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物含水乳液，但乙烯基三甲氧基矽烷以乙烯基三異丙氧基矽烷替換且乙酸乙烯酯單體 / 乙烯基三異丙氧基矽烷單體重量比分別改為 924/40、884/80、864/100 及 824/140。並如實施例 1 所述測定產品性質，結果亦示於表 2。



表 2

	黏度	固型份	pH 值	進水剝離 試驗	耐水等級
實施例 3	11,000 cps	52.2%	4.9	未剝離	>D3
實施例 4	12,400 cps	51.2%	5.0	未剝離	>D3
實施例 5	15,000 cps	51.6%	4.8	未剝離	>D3
實施例 6	14,000 cps	51.8%	4.8	未剝離	>D3

試驗例

上述實施例 1-6 所得之本發明單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物含水乳液依據 JIS-K6828 所述方法，分別在 25℃ 及 40℃ 測定含水乳液之黏度安定性。結果如表 3 所示。

表 3

	起始黏度(cps)	25℃ x2 星期 黏度(cps)	40℃ x2 星期 (cps) 黏度(cps)
實施例 1	13,000	14,000	32,000
實施例 2	11,400	14,400	31,000
實施例 3	11,000	14,000	35,000
實施例 4	12,400	16,000	32,000
實施例 5	15,000	15,500	33,000
實施例 6	14,000	14,400	35,000

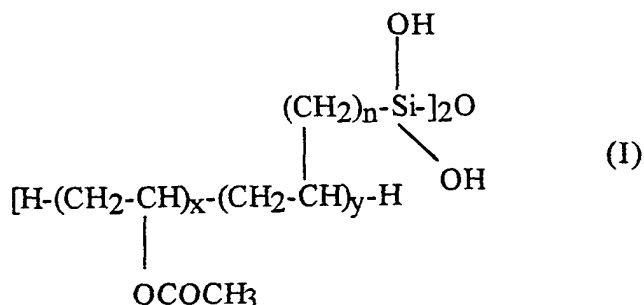
由上述實施例可看出依據本發明方法所製得之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物之含水乳液具有優異之安定性及耐水性。



圖式簡單說明

# 六、申請專利範圍

1. 一種下式 (I) 之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物含水乳液，

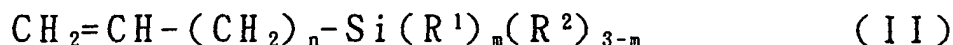


其中  $n$  為 0 至 5 之整數；

$x/y$  之比例為 4 至 1000；

其中該聚乙酸乙烯酯共聚物之分子量為 1,000 至 800,000 之間。

2. 如申請專利範圍第 1 項之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯含水乳液，其中  $x/y$  之比例為 4 至 190。
3. 如申請專利範圍第 1 項之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯含水乳液，其中  $x/y$  之比例為 15 至 190。
4. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯之共聚物含水乳液之方法，包括在常壓下在含水介質中，使乙酸乙烯酯 ( $\text{CH}_3\text{COOCH=CH}_2$ ) 與下式之含烯屬不飽和官能基之含矽單體在觸媒存在下反應：



其中  $\text{R}^1 = \text{C}_{1-6}$  烷基，

$\text{R}^2 = \text{C}_{1-40}$  烷氧基，

$n = 0$  至 5；

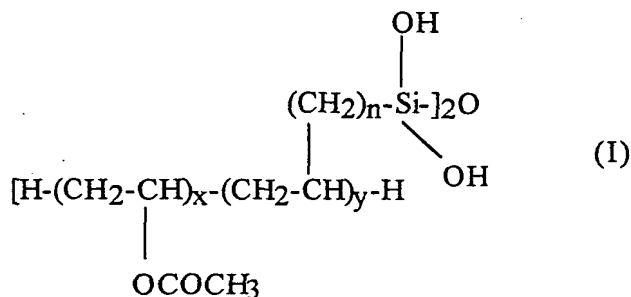




六、申請專利範圍

$$m=0-3;$$

獲得下式 (I) 之單液型耐水性聚乙酸乙烯酯共聚物之含水乳液：



其中  $n$  為 0 至 5 之整數；

$x/y$  之比例為 4 至 1000；

該聚乙酸乙烯酯共聚物之分子量為 1,000 至 800,000 之間；

其中該含不飽和烯屬官能基之含矽單體佔乙酸乙烯酯與含矽單體總重量之 0.01 至 15%，及反應溫度為 55 至 90℃。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，又包括在反應後，於 65 至 95℃ 之溫度熟成之步驟。
6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該觸媒係過硫酸鹽。
7. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該觸媒係選自過硫酸銨、過硫酸鈉及過硫酸鉀所成組群之至少一種。
8. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該含不飽和烯屬官能基之含矽單體佔乙酸乙烯酯與含矽單體總重量之 0.5

